

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Oktober 2001 (25.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/79142 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 41/89**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04244

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. April 2001 (12.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 18 671.8 14. April 2000 (14.04.2000) DE
101 12 170.9 12. März 2001 (12.03.2001) DE
101 14 498.9 25. März 2001 (25.03.2001) DE

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: **SCHÄFFER, Christian** [DE/DE]; Schubert-
strasse 12, 92521 Schwarzenfeld (DE).

(74) Anwalt: **FÜRNISS, Peter**; Winter Brandl Fürniss Hübner
Röss Kaiser Polte Partnerschaft, Alois-Steinecker-Strasse
22, 85354 Freising (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CERAMIC MATERIAL SURFACE WITH HYDROPHOBIC OR ULTRAPHOBIC PROPERTIES AND METHOD
FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: OBERFLÄCHE VON KERAMISCHEM MATERIAL MIT HYDROPHOBEN ODER ULTRAPHOBEN EI-
GENSCHAFTEN UND VERFAHREN ZU IHRER ERZEUGUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of a hydrophobic or ultraphobic surface of objects made of silicate ceramic materials, characterized in that 1) a capillary porous surface is produced by applying an intermediate layer and 2) a thin layer with ultraphobic or hydrophobic properties is applied to said capillary porous surface. The invention also relates to an object made of a ceramic material with a hydrophobic or ultraphobic surface, characterized by a surface of said object having 1) a thin capillary porous intermediate layer made of at least one compound containing silicon oxide and 2) an external hydrophobic or ultraphobic layer.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung offenbart ein Verfahren zur Erzeugung einer hydrophoben oder ultraphoben Oberfläche von Gegenständen aus silikatkeramischen Werkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man 1) durch Auftragen einer Zwischenschicht eine kapillarporöse Oberfläche erzeugt und 2) auf diese kapillarporöse Oberfläche eine dünne Schicht mit den ultraphoben bzw. hydrophoben Eigenschaften aufträgt, sowie einen Gegenstand aus einem silikatkeramischen Werkstoff mit einer hydrophoben oder ultraphoben Oberfläche, gekennzeichnet durch eine Oberfläche des Gegenstands mit 1) einer dünnen kapillarporösen Zwischenschicht aus mindestens einer Siliziumoxid enthaltenden Verbindung und 2) einer äußeren hydrophoben oder ultraphoben Schicht.

WO 01/79142 A1

Beschreibung

Oberfläche von keramischem Material mit hydrophoben oder ultraphoben Eigenschaften und Verfahren zu ihrer Erzeugung

Die Erfindung betrifft eine Oberfläche von keramischem Material,
mit hydrophoben oder ultraphoben Eigenschaften sowie ein Verfahren zu
ihrer Erzeugung.

Es sind verschiedene Verfahren bekannt, bei denen Oberflächen
von Gegenständen mit selbstreinigenden oder leicht zu reinigenden
Oberflächen versehen werden, insbesondere solche Oberflächen, die mit
Wasser in Berührung kommen. Dazu werden organische Verbindungen
wie Paraffine, Organosilane, Fluorsilane oder sogenannte Hybridpolymere
aufgetragen und an der Oberfläche fixiert. Häufig werden diese
Verfahren in Verbindung mit einer Erhöhung der Oberflächenrauhigkeit,
wie in WO96/04 123, US-A-3 354 022, CH-A-268 258, DE-A-19 746
053, DE-A-19 803 787 oder DE19 947 524 beschrieben, angewendet.

Die mechanische und chemische Beständigkeit derart erzeugter
Oberflächen ist jedoch gering, da grundsätzlich durch die Erhöhung der
Rauhigkeit eine Verminderung der Beständigkeit einhergeht. Es sind
andere Verfahren bekannt, bei denen Haltbarkeit dadurch erreicht wird,
daß die Beschichtungsmaterialien in die kapillare Oberfläche von z. B.
Dachziegeln eindringen und dadurch höhere Stabilität erreicht wird
(EP1 076 050, EP1 072 571).

In DE69 508 369 wird eine Oberflächenbehandlung beschrieben,
bei der ein Grundiermittel im Beschichtungsmaterial integriert wird.
Hintergrund dafür ist die bessere Anbindung an verfügbare OH-Gruppen
der Oberfläche. In DE19 938 551 wird eine Beschichtung beschrieben,
bei der in einer ersten Stufe ein Metalloxidsol aufgetragen und verfestigt
wird und danach die funktionale Beschichtung in Form eines
Organosilans erfolgt. Durch die Verfügbarkeit von freien OH-Gruppen der

Metalloxide in einer porösen Schicht soll damit die Haltbarkeit erhöht werden.

Auch bei diesen Verfahren ist die Beständigkeit begrenzt, da in jedem Fall die Stabilität der Organosilan-Bindung für die chemische und mechanische Beständigkeit ausschlaggebend ist, und durch die beschriebene Rauigkeit die Beständigkeit ungünstig beeinflusst wird.

Ferner ist es bekannt, bei Silikon- bzw. PTF/PTEE-Beschichtungen (von Kochgeschirr oder Backblechen) eine Zwischenschicht aufzutragen, die die Haltbarkeit bzw. Festigkeit erhöht. Diese Zwischenschichten zeichnen sich in der Regel durch verhältnismäßig große Schichtdicken aus und verändern dadurch die Oberflächencharakteristik. Diese Verfahren werden üblicherweise nicht für silikatkeramische Gegenstände verwendet.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Oberflächen zu schaffen, die die größtmögliche mechanische und chemische Beständigkeit der hydrophoben bzw. ultraphoben bzw. sonstiger gewünschter Eigenschaften aufweisen, und sich idealerweise selbständig regenerieren.

Erfindungsgemäß wird dies durch ein Verfahren gemäß Patentanspruch 1 erreicht. Somit wird erfindungsgemäß die Erzeugung von speziell strukturierten hydrophoben Oberflächen vermieden und gleichzeitig größtmögliche Beständigkeit der Oberflächeneigenschaften erreicht.

Weiterhin wird erfindungsgemäß vermieden, daß bei den bekannten Verfahren zwar die Selbstreinigungswirkung erhöht werden kann, dafür aber durch die strukturierte und damit künstlich vergrößerte bzw. rauhere Oberfläche die chemische und mechanische Beständigkeit abnimmt.

Auf die Zwischenschicht wird die hydrophobe bzw. ultraphobe äußere Schicht aufgetragen, die aufgrund der festen chemischen Verbindung der Zwischenschicht an die Oberfläche des Gegenstandes

sowie der äußeren Schicht an bzw. in der Zwischenschicht maximale chemische und mechanische Beständigkeit aufweist.

- Die Gegenstände, die erfindungsgemäß mit einer hydrophoben bzw. ultraphoben Oberfläche versehen werden können, sind z. B. Gegenstände aus keramischem Material wie z. B. Dachziegel, Vormauerziegel, grobkeramische Fliesen oder Platten, Wand- und Bodenfliesen und sanitärkeramische Produkte.
- Die äußere Schicht vermittelt insbesondere hydrophobierende bzw. ultraphobierende sowie selbstreinigende und schmutzabweisende Eigenschaften. Aber auch die Abrieb- bzw. Kratzfestigkeit von Werkstoffen kann durch die Zwischenschicht erhöht werden. Auch spezielle chemische Eigenschaften wie z. B. "Anti-Graphity"-Beschichtung können durch die äußere Schicht erzielt werden.

- Besonders vorteilhaft läßt sich die Zwischenschicht dazu verwenden, um in der Zwischenschicht selbst antibakterielle Eigenschaften zu erzielen. So kann in die vorgeschlagene Zwischenschicht Hg, Ag, Cu, Zn, Fe, Pb, Bi oder photocatalytisches TiO₂, vorzugsweise Ag, Cu oder Zn eingelagert werden, wodurch antibakterielle Eigenschaften erzielt werden können.

- Die vorteilhafte Wirkung, die erfindungsgemäß durch die Oberflächenschicht erzielt wird, könnte dadurch erklärt werden (ohne daß die Erfindung durch diese theoretischen Ausführungen beschränkt wird), daß für die Anbindung von Beschichtungsmaterialien auf Silikaten überwiegend ein Mechanismus zugrunde liegt, der darauf beruht, daß freie OH-Gruppen ersetzt und Si-O-Si - Brücken gebildet werden. Bei der Herstellung von großtechnisch hergestellten silikatischen Werkstoffen wie Kalknatrongläsern oder keramischen Werkstoffen werden schmelzpunkterniedrigende Zusätze (Netzwerkwardler bei Gläsern) oder Flußmittel (bei keramischen Produkten oder Glasuren) zugegeben, um eine hinreichende Verarbeitbarkeit bei ausreichender Festigkeit zu erzielen. Dane-

ben erhalten insbesondere Rohstoffe für grobkeramische Produkte größere Mengen chemischer Verunreinigungen, die jedoch notwendig sind, um eine Verfestigung bei den angewendeten Brenntemperaturen zu ermöglichen. Als Nebeneffekt wird dabei jedoch in Kauf genommen, daß eigentlich sehr stabile Silikatgerüste oder Strukturen geschwächt werden. Im Inneren von Werkstoffen ist dies jedoch akzeptabel, weil durch dreidimensionale Vernetzung hinreichende Festigkeit erzielt wird.

10 An der Oberfläche liegen aber eine Vielzahl von Fehlstellen in den Silikatgerüsten oder -strukturen vor. Diese Fehlstellen stehen insbesondere bei alkalihaltigen Silikat-Werkstoffen und damit annähernd allen großtechnisch hergestellten Silikat-Werkstoffen nicht für die Anbindung von üblicherweise verwendeten Beschichtungsmaterialien zur Verfügung.

15 Folglich wird erfindungsgemäß ein Verfahren vorgeschlagen, das eine optimale Anbindung von Beschichtungsmaterialien durch die maximale Anzahl verfügbarer OH-Gruppen an Gerüst- oder Netzwerkbildern ermöglicht und durch gezielte Kapillarporosität ein Eindringen der Beschichtung in die erzeugte Oberfläche ermöglicht.

20 Dies wird dadurch erreicht, daß auf die zu beschichtende Oberfläche von Gegenständen eine dünne Zwischenschicht aus anorganischen oder organischen Verbindungen von Silizium und ggf. zusätzlich von mindestens 2-wertigen, bevorzugt jedoch 4-wertigen Metallen aufgebracht wird. Diese dünne Zwischenschicht liegt praktisch im Mikrometerbereich, z. B. 0,01 - 50 μm , insbesondere 0,1 - 5 μm . Es sind jedoch auch größere Schichtdicken denkbar, da dadurch eine größere Menge Beschichtungsmaterial deponiert werden kann. Negativ kann dabei lediglich die Veränderung der Oberflächencharakteristik sein.

30 Es eignen sich Sole oder Gele der entsprechenden Metalle, die in vergleichbarer Weise aufgetragen werden. Es ist ferner möglich, die Metalle in Form metallorganischer Verbindungen aufzubringen. Je nach

Werkstoff und Herstellungsverfahren kommen dafür andere Verbindungen oder Zusammensetzungen in Frage.

5 Während des Auftragens oder danach muß eine Wärmebehandlung erfolgen, bei der eine Temperatur anzuwenden ist, die ausreichend ist, um über Schmelzen oder keramisches Sintern maximale Festigkeit der Bindung der Zwischenschicht zu bewirken. Je nach der Natur des keramischen Materials, aus dem der Gegenstand besteht, liegt diese Temperatur bei 500 bis 1450 °C insbesondere bei 900 bis 1300 °C.
10 Durch die Wärmebehandlung wird eine Zwischenschicht geschaffen, die einerseits durch Schmelzen bzw. Sinterprozesse mit maximaler Festigkeit an den Werkstoffen gebunden ist, andererseits die größtmögliche Zahl freier OH-Gruppen für das Anbinden von Werkstoffen, die die äußere Schicht bilden aufweist. Die Zwischenschicht kann günstiger Weise nur
15 so dick sein, daß die natürliche Rauigkeit der zu beschichtenden Oberfläche nicht verkleinert wird. Im Hinblick auf die Beständigkeit ist es jedoch von Vorteil, eine Reduzierung der natürlichen Rauigkeit anzustreben.

20 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird die Verwendung von metallorganischen Verbindungen für die Erzeugung einer Zwischenschicht vorgeschlagen. Dabei werden entsprechende metallorganische Verbindungen auf die Oberfläche gebracht und durch thermisch aktivierte Reaktion bzw. Abspaltung der organischen
25 Bestandteile die resultierende Metallverbindung gebildet. Dieses Verfahren ist dem Fachmann allgemein als Precursor-Technologie bekannt. Ein entscheidender Vorteil besteht darin, daß die Struktur und auch die Porosität der gebildeten Schicht gezielt beeinflußt werden kann. Die Verwendung von metallorganischen Verbindungen erlaubt es, über
30 Länge oder geometrische Anordnung der Si-O-Ketten oder Netzwerke im Ausgangsmolekül sowie über die Art der organischen Komponente die Struktur der resultierenden Schicht gezielt zu beeinflussen. So hinterlassen die beim Erhitzen entweichenden organischen Bestandteile Hohlräume, die im günstigsten Fall bis auf Molekülebene beeinflußt sind.

Günstig ist bei Verwendung langkettiger Ausgangsmoleküle ferner die Ausbildung von nadelig verfilzten Strukturen. Diese wirken wie auch bei verschiedenen Faserverbundwerkstoffen oder bei sekundärem Mullit in silikatkeramischen Werkstoffen festigkeitssteigernd.

5

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß z.B. bei Verwendung von elastische Komponenten enthaltenden, metallorganischen Verbindungen die Möglichkeit geschaffen wird, die resultierende Struktur vor der endgültigen Erhitzung mechanisch zu beeinflussen. Dies kann dadurch geschehen, daß durch Polieren der aufgetragenen Schicht eine räumliche Ausrichtung der Moleküle erreicht werden kann, wodurch die resultierende Rauigkeit zumindest positiv beeinflußt werden kann. Dies ist ferner durch die Art des Auftrages möglich. So sind durch mechanische Auftragsverfahren wie z. B. direkte oder indirekte Druckverfahren Möglichkeiten gegeben, mechanischen Einfluß auszuüben. Darüber hinaus ist es erfindungsgemäß möglich, durch Oberflächeneigenschaften der verwendeten organischen Komponenten die räumliche Verteilung von weiteren Komponenten wie zusätzlichen Metalloxiden oder Zusatzstoffen wie Sinterhilfs- oder Flußmittel oder anorganischen Bioziden in der Schicht zu beeinflussen. Dies kann z.B. dadurch geschehen, daß nach dem Lösen entsprechender metallorganischer Verbindungen Zusatzstoffe beigemischt werden, die an den organischen Bestandteilen anhaften, wodurch deren Wirkung im späteren Brand oder der späteren Nutzung gezielt beeinflußt werden kann. Eine chemische Einbindung auf molekularer Ebene, ähnlich der bekannten Ormocere^M (Ormocere^M = Organisch-Metallorganische-Ceramic; registriertes Markenzeichen des Fraunhofer-Instituts für Silikatforschung) ist in gleicher Weise denkbar. Ferner ist es möglich, Mischungen von organischen Verbindungen und entsprechenden Metallverbindungen zu verwenden.

30

Ein weiterer Vorteil der Verwendung von metallorganischen Siliziumverbindungen besteht darin, daß z.B. über Silazane, Methychlorsilane, natürliche Ausgangsstoffe wie Reisschalen oder andere

Verbindungen eine SiC-Schicht gebildet werden kam, die erfindungsgemäß als Zwischenschicht fungiert.

Da SiC insbesondere bei erhöhten Temperaturen in oxidierender Atmosphäre oxidische Passivierungsschichten an der Oberfläche ausbildet und derartige Schichten tribologisch hoch belastbar sind, sind diese
5 Schichten erfindungsgemäß in besonderer Weise für das Verfahren geeignet.

Von besonderem Vorteil ist bei beschriebenen Verfahren, daß eine
10 kapillare Porosität in der Schicht erzeugt werden kann, die durch Kapillarkräfte ein Eindringen der äußeren Beschichtung in die so erzeugte Oberfläche unterstützt.

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß es auch möglich ist,
15 diese Kapillarporosität durch Zusatz entsprechender Verbindungen zu bzw. Mischungen mit herkömmlichen Glasuren oder Engoben zu erzeugen. Ebenso ist es möglich, natürliche oder künstliche organische Verbindungen zu verwenden, die als Ausbrennstoffe dienen. Günstig ist es, wenn diese Stoffe fasrig sind, da dadurch die Bildung von Kapillaren gefördert wird.
20 Besonders vorteilhaft sind Materialien, die nach dem Ausbrennen der organischen Bestandteile Verbindungen hinterlassen, die eine hohe Anzahl von OH-Gruppen aufweist, die für die Anbindung der äußeren Beschichtung günstig sind. So sind z.B. Reisschalen durch die Bildung von SiC in reduzierender Atmosphäre und anschließender Oxidation besonders
25 geeignet. Auch feingemahlene Papierfasern sind gut geeignet, da in vielen Papiersorten Kaoline enthalten sind, die nach dem Ausbrennen der organischen Bestandteile in den Poren verbleiben und gebunden werden.

Weiterhin ist es möglich Zusammensetzungen zu wählen, die bei der
30 angewendeten Brenntemperatur nicht vollständig schmelzen und eine Kapillarporosität hinterlassen, wie dies bei verschiedenen Engoben der Fall ist. Auch auf naturgemäß kapillarporösen Oberflächen, wie engobierten Dachziegeln, läßt sich durch das erfindungsgemäße Verfahren eine gezielte Verbesserung der Kapillarität erreichen. Es ist ferner möglich, durch Auftrag

entsprechender Verbindungen auf poröse Oberflächen (ungebrannte oder gebrannte Gegenstände, mit oder ohne Glasur) eine gezielte Kapillarität zu erzeugen.

5 Besonders vorteilhaft ist, wenn sich unter der erzeugten, kapillarporösen Oberfläche Bereiche mit vergleichsweise erhöhter Porosität befinden, da in diesen Poren vermehrt Beschichtungsmaterial eingelagert werden kann, das durch die Kapillarwirkung der darüberliegenden Schicht an die Oberfläche transportiert wird.

10 Die in der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugte kapillarporöse Zwischenschicht bietet die Voraussetzung, um übliche organische Beschichtungen, wie Organosilane (Silikane, Silane oder sog. Hybridmaterialien), oder Beschichtungen auf Acryl- oder Polyurethanbasis mit maximaler chemischer und mechanischer
15 Beständigkeit anzubinden. Dabei wird für die Zwischenschicht eine Dicke bevorzugt, die die natürliche Oberflächenrauigkeit der Werkstoffe idealerweise nicht erhöht. Daneben bietet die erste Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens eine ideale Voraussetzung, um eine direkte chemische oder thermische Hydrophobierung der Oberfläche durch
20 Austausch der OH-Gruppen durch hydrophobe Gruppen, z. B. Methylgruppen, durchzuführen.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht weiterhin darin, daß eine keramische Anbindung d.h. eine Anbindung, die
25 auf Schmelz- oder Sinterprozessen beruht, der Zwischenschicht vorgeschlagen wird. Dadurch kann maximale Festigkeit erzielt werden. Zudem wird insbesondere auf glasierten Flächen bei Überschreiten der Erweichungstemperatur der Gläser durch Einschmelzen der Zwischenschicht eine Glättung der Oberfläche erreicht.

30

Ein entscheidender Vorteil nach dem erfindungsgemäßen Verfahren besteht darin, daß in Verbindung mit dem so erzeugten Kapillarsystem eine äußere, funktionale Beschichtung mit thermoplastischen und/oder dauerelastischen Eigenschaften aufgetragen wird. Dadurch wird erreicht,

daß das Beschichtungsmaterial bei Erhitzen durch Kapillarkräfte in das Innere transportiert wird. In umgekehrter Richtung wird es nach chemischem oder mechanischem Abtrag wieder an die Oberfläche zurücktransportiert. Es kann dadurch eine Regenerierbarkeit dieser Oberflächen und damit
5 größtmögliche Haltbarkeit der hydrophoben bzw. ultraphoben Eigenschaften erzielt werden, da der begrenzende Faktor nicht mehr die Beständigkeit der Anbindung der funktionalen Gruppe von z.B. Organosilanverbindungen ist.

Als Elastomere seien beispielsweise genannt: Acrylatkautschuk,
10 Polyester-Urethankautschuk, bromierter Butylkautschuk, Polybutadien, chlorierter Butylkautschuk, chloriertes Polyethylen, Epichlorhydrin (Homopolymer), Polychloropren, sulfuriertes Polyethylen, Ethylen-Acrylat-Kautschuk, Epichlorhydrin (Copolymere), Ethylen-Propylen-Terpolymer, schwefelvernetzt, Ethylen-Propylen-Copolymer, peroxidisch vernetzt,
15 Polyether-Urethankautschuk, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Fluorkautschuk, Fluorsilicon-Kautschuk, hydrierter Nitrilkautschuk, Butylkautschuk, Dimethylpolysiloxan, Vinyl-haltig, Nitrilkautschuk, Naturkautschuk (synth. Polyisopren), Thioplaste, Polyfluorphosphazene, Polynorbornen, Styrolbutadien-Kautschuk, Carboxy-Gruppen-haltiger NBR.
20

Als Thermoplaste seien beispielsweise genannt: Styroltypen, wie SBS, SIS, SEBS, Elastomerlegierungen, wie EPDM/PP, NR/PP, EVA/PVDC, NDR/PP, Polyurethane, Polyetherester und Polyetheramide.

25 Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß z.B. biozide, anorganische Komponenten wie z.B. Kupfer, Zink und/oder ihre Verbindungen in die Oberfläche integriert werden können.

Bei Zusatz piezokeramischer (durch reversible Wärmedehnung in
30 Folge Temperaturänderung) oder photoelektrischer Komponenten lassen sich darüber hinaus Oberflächen erzeugen, die wasserabstoßende Wirkung haben (Benetzungswinkel theoretisch 180°). Dies kann, ohne daß diese Ausführungen Einfluß auf den Schutzbereich haben, so erklärt werden, daß sich in Wassertropfen die negativen Partialladungen - durch Ausrichtung der

Wassermoleküle im Tropfen - an der Oberfläche ansammeln. Trifft ein Wassertropfen auf eine homogen hydrophobe, elektrisch geladene Oberfläche, wird er elektrisch abgestoßen.

- 5 Die äußere Schicht kann vorteilhafterweise eine biozide Substanz, wie z. B. Cu und/oder ZN und/oder ihre Verbindungen enthalten.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird auf einen Gegenstand eine dünne Schicht einer mindestens 2-wertigen Metallverbindung durch
10 Abscheiden aus der Gasphase (SVD, PVD oder ähnliche Verfahren) oder durch ein direktes oder indirektes Druckverfahren aufgetragen und der Gegenstand während oder nach dem Auftrag erhitzt. Das Erhitzen dient dazu, ausreichend Aktivierungsenergie zuzuführen um die Bildung der gewünschten Reaktionsprodukte und eine Bindung dieser
15 Reaktionsprodukte an die Oberfläche zu ermöglichen.

Durch die geringe Schichtdicke der Zwischenschicht, wird die natürliche Oberflächenrauigkeit im Idealfall nicht erhöht, die Festigkeit der Bindung aber signifikant erhöht. Dies stellt gegenüber dem Stand der
20 Technik eine wesentliche Verbesserung dar.

Bei dieser Ausführungsform wird über chemische Reaktionen, Schmelzen oder keramisches Sintern eine maximale Festigkeit der Zwischenschicht bewirkt. Je nach Natur des Werkstoffes und der Art
25 der aufgetragenen Verbindungen liegt diese Temperatur bei 300°C - 1450°C, insbesondere bei 500°C - 900°C.

Durch die Wärmebehandlung wird eine Zwischenschicht geschaffen, die mit maximaler Festigkeit an den Werkstoff bzw. in sich selbst gebunden ist und dabei die größtmögliche Anzahl von
30 Bindungspunkten für das Anbinden von Werkstoffen, die die äußere Schicht bilden, aufweist.

Die großtechnisch zweckmäßige Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens richtet sich nach der Art des zu beschichtenden Werkstoffs.

Für unglasierte sowie glasierte, im Einbrandverfahren hergestellte
5 Keramikprodukte, wie Vormauerziegel, Tondachziegel, Wand- oder Bodenfliesen, Spaltplatten, Fassadenplatten oder sanitärkeramische Produkte bietet sich an, feine Dispersionen, Sole oder Lösungen von metallorganischen Verbindungen nach dem Trocknen oder Glasieren aufzusprühen.

10

Glasierte, im Mehrbrandverfahren hergestellte Erzeugnisse werden bevorzugt vor dem letzten Brand gespritzt oder getaucht.

Günstig ist es, den Auftrag in der Abkühlzone des Ofens vorzunehmen und anschließend nochmals auf die gewünschte
15 Temperatur zu erhitzen.

Beispiel 1:

20 Eine handelsübliche, glasierte Steinzeugfliese wurde mit einer Mischung aus einer Fluorsilanlösung (Fluorsilan: Sivento Dynasilan) und einer Sanitärsilikonlösung [Fa. Knauf Sanitärsilikon (dauerelastisch, UV-beständig)] (Mischungsverhältnis 1 : 1) beschichtet. Das Fluorsilan war zu 2% in Ethanol gelöst. Die Lösung enthielt 5% HCl (20%) als Katalysator.
25 Das Sanitärsilikon war zu 4% in Methanol gelöst und enthielt ebenfalls 5% HCl. Nach einer Reaktionszeit von 24h wurde diese Mischung mittels einer Gummirolle aufgetragen und anschließend bei 900°C im Elektroofen gebrannt. Um Abdampfen zu verhindern und den Sauerstoffgehalt zu vermindern, wurden die Fliesen bis 650°C abgedeckt.
30 Nach dem Brand zeigte sich ein leichter irisierender Effekt. Der Benetzungswinkel zu Wasser war kleiner 10°.

Eine derart vorbeschichtete und eine nicht vorbeschichtete Fliese wurden jeweils mit einer Mischung eines Fluorsilans (3MFC405) und

Sanitärsilikon beschichtet und auf 200°C erhitzt. An diesen Proben wurde die chemisch mechanische Abriebfestigkeit getestet. Dazu wurden die Fliesen drucklos mit Scheuerpulver gebürstet (Erichson). Als Beurteilungskriterium galt die Anzahl der Zyklen bis der Benetzungswinkel zu Wasser von ursprünglich 90° auf kleiner 30° abgenommen hatte. Für die Referenzproben ohne Zwischenschicht betrug die Anzahl dieser Zyklen 200. Für die Proben mit Zwischenschicht wurden Werte von 1000 ermittelt. Dabei war nach jeweils ca. 200 Zyklen die Schicht abgetragen, regenerierte sich aber nach jeweils ca. 20min von selbst.

10

Beispiel 2:

Ein handelsüblicher unglasierter Dachziegel wurde mit einer Mischung aus Engobe und im Mörser fein gemahlenem, ungeschälten Naturreis (ca. 30 Vol.-% Zusatz) gespritzt und bei 980°C im Elektroofen gebrannt und anschließend mit Sanitärsilikon [Fa. Knauf Sanitärsilikon (dauerelastisch, UV-beständig)] (2% in Waschbenzin) beschichtet und auf 250°C erhitzt. Anschließend wurde wie in Beispiel 3 beschrieben, die Abriebfestigkeit getestet. Auch hier regenerierte sich die hydrophobe Schicht nach ca. 20 min. von selbst.

20

Beispiel 3:

Eine ungebrannte, glasierte Probefliese aus sanitärkeramischem Material wurde mit einer Mischung aus Sanitärsilikon [Fa. Knauf Sanitärsilikon (dauerelastisch, UV-beständig)] und Kieselerde (10% in Waschbenzin mit 10% Kieselerde) gespritzt und getrocknet. Anschließend wurde diese Fliese mit einer weiteren Schicht aus Sanitärsilikon und Feldspat (Saarfeldspat) (10% in Waschbenzin mit 10% Feldspat) versehen und bei 1230°C gebrannt. Es war wiederum eine ausgeprägte Regenerierbarkeit nach Abtrag der Schicht festzustellen.

30

Beispiel 4:

Eine handelsübliche Steinzeugfliese wurde mit einer Mischung aus Sanitärsilikon (wie oben) und ca. 5 Gew.-% im Mörser feingemahlenem piezokeramischen Material (Feuerzeugzünder) beschichtet und bei 900°C im Elektroofen gebrannt. Anschließend wurde diese Fliese wiederum mit
5 Sanitärsilikon (wie oben) beschichtet und auf 250°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser auf die Oberfläche gespritzt. Es war kein Benetzungswinkel bestimmbar, da die Wassertropfen an der Oberfläche abgeprallt sind.

Ansprüche

- 5 1. Verfahren zur Erzeugung einer hydrophoben oder
ultraphoben Oberfläche von Gegenständen aus
silikatkeramischen Werkstoffen, dadurch
gekennzeichnet, daß man
- 10 1) durch Auftragen einer Zwischenschicht eine
kapillarporöse Oberfläche erzeugt und
- 2) auf diese kapillarporöse Oberfläche eine Schicht
mit den ultraphoben bzw. hydrophoben
15 Eigenschaften aufträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Zwischenschicht zur Bildung der
kapillarporösen Oberfläche erhitzt.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man die kapillarporöse Oberfläche durch Auftrag
einer Zwischenschicht aus einer zumindest zum Teil
schmelzenden Glasur und/oder Engobe erzeugt.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß die Glasur und/oder Engobe organische
Bestandteile enthält, die bei der angewandten
Temperatur ausbrennen und resultierende Poren
30 hinterlassen.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man die kapillarporöse Oberfläche durch Auftrag
einer Zwischenschicht aus einem mindestens organische
35 Bestandteile enthaltende Material auf eine dichte

oder poröse Oberfläche und anschließende Erhitzung erzeugt.

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3-5, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Bestandteile eine metallorganische Verbindung enthalten und nach dem Erhitzen Oxide, Nitride und/oder Carbide der entsprechenden Metalle als resultierende Verbindung gebildet werden.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4-6, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Bestandteile eine siliziumorganische Verbindung sind.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Bestandteile Silikone, Silazane, Methylchlorsilan und/oder andere Organosilane enthalten oder daraus bestehen.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Bestandteile organische Verbindungen wie Cellulosefasern, Papierschnitzel und/oder Reisschalen enthalten oder daraus bestehen.
- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zwischenschicht durch Sprühen oder Spritzen aufträgt.
- 30 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zwischenschicht durch Tauchen aufträgt.
- 35 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zwischenschicht durch Abscheiden aus der Gasphase aufträgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zwischenschicht durch direkte oder indirekte Druckverfahren aufträgt.
- 5
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zwischenschicht auf eine Temperatur von 300 bis 1450°C, insbesondere 500 bis 1300°C, vorzugsweise nicht unter 900°C erhitzt.
- 10
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß beim Erhitzen bis zu einer Temperatur von mindestens 300°C die die Zwischenschicht umgebende Atmosphäre keinen Sauerstoff enthält oder einen geringen Sauerstoffpartialdruck aufweist und bei weiterem Erhitzen ab einer Temperatur von mindestens 400°C der Sauerstoffpartialdruck erhöht wird.
- 15
- 20 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht schmelzpunkterniedrigende Zusätze oder Sinterhilfsmittel enthält.
- 25 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Sinterhilfsmittel Alkalien und/oder Erdalkalien und/oder Alkalien oder Erdalkalien haltige Silikate eingesetzt werden.
- 30 18. Gegenstand aus einem silikatkeramischen Werkstoff mit einer hydrophoben oder ultraphoben Oberfläche, gekennzeichnet durch eine Oberfläche des Gegenstands mit
- 35 1) einer dünnen kapillarporösen Zwischenschicht aus mindestens einer Siliziumoxid enthaltenden Verbindung und

2) einer äußeren hydrophoben oder ultraphoben Schicht.

- 5 19. Gegenstand nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht thermoplastische und/oder dauerelastische Polymere enthält oder daraus besteht.
- 10 20. Gegenstand nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß auf die äußere Schicht eine weitere Schicht mit hydrophoben oder ultraphoben Eigenschaften aufgebracht wird.
- 15 21. Gegenstand nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht und/oder die äußere Schicht eine piezokeramische Komponente enthält.
- 20 22. Gegenstand nach einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht und/oder die äußere Schicht eine photoelektrische Komponente enthält.
- 25 23. Gegenstand nach einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht einen bioziden Zusatz enthält.
- 30 24. Gegenstand nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht als bioziden Zusatz eine Substanz aus der Gruppe Cu, Zn und deren Verbindungen enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/04244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C04B41/89

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 102, no. 16, 22 April 1985 (1985-04-22) Columbus, Ohio, US; abstract no. 136646x, XP000189323 abstract & JP 59 217685 A (INA SEITO CO LTD) 7 December 1984 (1984-12-07) ----	1-8, 10-15, 18,19, 21-24
X	US 2 582 215 A (FRANKLIN HYDE JAMES) 15 January 1952 (1952-01-15) -----	1,2,5,7, 8,10-13, 16-19, 21-24
A	claim 1; example 1 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 October 2001

Date of mailing of the international search report

09/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rosenberger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/04244

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 59217685	A	07-12-1984	NONE	
<hr/>				
US 2582215	A	15-01-1952	NONE	
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/04244

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C04B41/89

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 102, no. 16, 22. April 1985 (1985-04-22) Columbus, Ohio, US; abstract no. 136646x, XP000189323 Zusammenfassung & JP 59 217685 A (INA SEITO CO LTD) 7. Dezember 1984 (1984-12-07)	1-8, 10-15, 18,19, 21-24
X	US 2 582 215 A (FRANKLIN HYDE JAMES) 15. Januar 1952 (1952-01-15)	1,2,5,7, 8,10-13, 16-19, 21-24
A	Anspruch 1; Beispiel 1 -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Oktober 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/10/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rosenberger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/04244

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 59217685	A	07-12-1984	KEINE
US 2582215	A	15-01-1952	KEINE